

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-019462
(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
G03F 7/023
H01L 21/027

(21)Application number : 03-170199

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 10.07.1991

(72)Inventor : NISHI MINEO
MIYAZAKI AKIO

(54) PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoresist compsn. having high resolution, satisfactory shelf stability and uniform appliability.

CONSTITUTION: This photoresist compsn. contains a base resin, quinone- diazidosulfonic ester as a radiation sensitive compd. and lower alkyl ester of 3-oxypropionic acid and/or lower alkyl ester of 3-alkoxypropionic acid as a solvent. The quinonediazidosulfonic ester is prepd. by esterifying at least part of hydroxyl groups in novolak resins having 300-4,000 weight average mol.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3019484

[Date of registration] 07.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-19462

(43) 公開日 平成5年(1993)1月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022		7124-2H		
7/023	5 0 1	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-170199

(22) 出願日 平成3年(1991)7月10日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 西 峰雄

北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1

三菱化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 宮崎 昭夫

北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1

三菱化成株式会社黒崎工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【構成】 ①ベース樹脂、②感放射線化合物として重量平均分子量300~4000のノボラック樹脂類の水酸基の少なくとも一部がエステル化されたキノンジアジドスルホン酸エステル化物及び③溶媒として3-オキシプロピオン酸低級アルキルエステル及び／又は3-アルコキシプロピオン酸低級アルキルエステルを含有するフォトレジスト組成物。

【効果】 本発明のフォトレジスト組成物は、保存安定性、塗布均一性が良好で高解像性のフォトレジスト組成物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベース樹脂、感放射線化合物及び溶媒を含有するフォトレジスト組成物において、感放射線化合物として重量平均分子量300～4000のノボラック樹脂類の水酸基の少なくとも一部がエステル化されたキノンジアジドスルホン酸エステル化物を用い、しかも溶媒として、3-オキシプロピオン酸低級アルキルエステル及び／又は3-アルコキシプロピオン酸低級アルキルエステルを用いることを特徴とするフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般に放射線に感応するフォトレジスト組成物に関するものであり、詳しくはベース樹脂、感放射線化合物及び溶媒からなるフォトレジスト組成物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 集積回路は年を追うごとに高集積度化され、ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）を例にとれば、現在では、4Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されている。それに伴い集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、例えば、1MビットDRAMの生産には、1μmレベルのリソグラフィ技術が必要とされ、4M、16MDRAMにおいては、それぞれ、0.8μm、0.5μmレベルのリソグラフィ技術が必要とされるといわれている。

【0003】 近年この要求に応える高解像フォトレジストが種々開発されている。これらの高解像フォトレジストは一般的には従来のフォトレジストに比較し、感放射線化合物の配合割合を高くする、又は感放射線化合物分子中の感放射線基の導入量を高くする等の手法にて高解像性を達成している。しかしながら、これに伴い、フォトレジスト溶液を調製する際の溶媒への溶解性が低下し、フォトレジスト溶液が調製できない、又は保存安定性が低下し短時間にて微粒子が発生する等の問題点があり、実用上好ましくない。

【0004】 又、高解像性のフォトレジストとして、低分子量のノボラック樹脂のキノンジアジドスルホン酸エステル化物を感放射線化合物として含有するフォトレジストが提案されているが、保存安定性又は塗布性等の点で未だ十分な検討がなされていない。一方、従来フォトレジスト組成物に使用されていた溶媒であるエチルセロソルブアセテートは近年安全性の問題が指摘されており、これにかわる溶媒が求められている。例えば、特開昭62-123444号公報には、感放射線性樹脂組成物の溶媒としてモノオキシモノカルボン酸エステル類を使用することが開示されており、かかる溶媒に含まれる乳酸エチルは、近年、安全性の高い溶媒として提案されているが、フォトレジスト溶液の粘性が高くなり、近年

2

LSI製造用に使用され始めた大口径ウェハ－では、ウェハ－面内の塗布均一性が悪くなり、工業的な価値が低減されるという問題点が提起されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、低分子量のノボラック樹脂のキノンジアジドスルホン酸エステル化物を感放射線化合物とする高解像性のフォトレジストを前提とするものであって、溶媒として安全性上問題がない溶媒を使用し、しかも保存安定性が良好で、適度な粘性を有し、塗布均一性の良好なフォトレジストを提供するものである。本発明者等は、かかる目的を達成するべく検討の結果、特定の溶媒を使用することにより所期の目的を達成しうることを見い出した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の要旨は、ベース樹脂、感放射線化合物及び溶媒を含有するフォトレジスト組成物において、感放射線化合物として重量平均分子量300～4000のノボラック樹脂類の水酸基の少なくとも一部がエステル化されたキノンジアジドスルホン酸エステル化物を用い、しかも溶媒として、3-オキシプロピオン酸低級アルキルエステル及び／又は3-低級アルコキシプロピオン酸低級アルキルエステルを用いることを特徴とするフォトレジスト組成物に存する。

【0007】 以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明に於けるベース樹脂は一般的にはアルカリ可溶性樹脂であり、より具体的には、ノボラック樹脂が用いられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、レゾルシノール、カテコール等のフェノール類；*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3-エチルフェノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール等のアルキルフェノール類；2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリルオキシフェノール類； α -ナフトール、 β -ナフトール、3-メチル- α -ナフトール等のアルキル基で置換されていてもよいナフトール類；1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシ-5-メチルベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等のアルキル基で置換されていてもよいポリヒドロキシベンゼン類等のヒドロキシ芳香族化合物をフォルムアルデヒド、パラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類、ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、アセトン等のアルキルケトン類等のカルボニル化合物とを、例えば塩酸、硫酸、しゅう酸等の酸性触媒の存在下、加熱し、重縮合させることにより製造されたものが挙げられる。

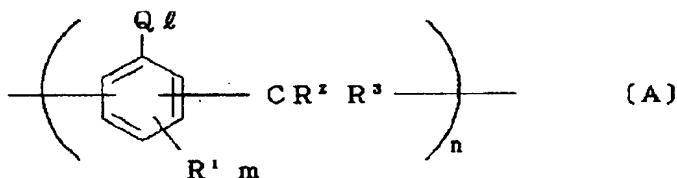
【0008】 尚、上記ヒドロキシ芳香族化合物は本発明に悪影響を与えないかぎりハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基を有していても良い。又、これらの

3

4

樹脂は必要に応じ、更に水素等により還元し、短波長領域の吸光を低くしたものをを用いても良い。ベース樹脂の最適な重量平均分子量は通常2000~3000、好ましくは3000~20000であり、しかも後述する感放射線化合物の母体であるノボラック樹脂の分子量より大きく、両者は明確に区別されるものである。

【0009】本発明に於いては、感放射線化合物として、重量平均分子量が300~4000のノボラック樹脂類の水酸基の少なくとも一部がエステル化されたキノンジアドスルホン酸エステル化合物を用いることを必須の要件とする。重量平均分子量300~4000のノボラック樹脂類としては、ベース樹脂として例示された如きヒドロキシ芳香族化合物とカルボニル化合物の重縮合物であるノボラック樹脂であって、しかも重量平均分子量が300~4000のものが挙げられる。かかるノボラック樹脂類は、水酸基の少なくとも一部がキノンジアドスルホン酸化合物でエステル化されている必要があり、好ましくは、キノンジアドスルホン酸エステル化*



【0012】(式中、R¹は炭素数1~4の低級アルキル基を表し、mが2以上の整数の場合複数のR¹は同じでも異なっても良く、R²及びR³は夫々独立に水素原子、炭素数1~4の低級アルキル基又はアリール基を表し、Qは水酸基を表し、lは1~4の整数、mは0~3の整数を表わし、nは、3~35の整数である。)感放射線化合物の母体であるノボラック樹脂類の重量平均分子量は好ましくは400~2500である。

【0013】本発明の感放射線化合物自体は、従来公知の方法(例えば特公平3-502010号記載)に準じてヒドロキシ芳香族化合物とカルボニル化合物を酸性触媒の存在下重縮合し、得られたノボラック樹脂を1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロライド等にてスルホン酸エステル化し製造することができる。本発明では、かかる感放射線化合物を含むフォトレジストの溶媒として、感放射線樹脂組成物の溶媒として公知のモノオキシモノカルボン酸類の中でも特に、3-オキシプロピオン酸低級アルキルエステル及び/又は3-低級アルコキシプロピオン酸低級アルキルエステルを用いることを特徴とする。ここで低級とは炭素数1~3を表わす。

【0014】かかる溶媒の具体例としては、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-エト

*物のエステル化率〔(キノンジアドスルホン酸エステル化合物1分子当たりのキノンジアドスルホン基数)×100/(ノボラック樹脂1分子当たりの水酸基数)〕が35~90%である。

【0010】尚、キノンジアドスルホン酸エステルとしては、1,2-ベンゾキノンジアド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステルが好ましい。本発明の感放射線化合物は、更に具体的には下記一般式[A]で示され、かつ重量平均分子量が300~4000のノボラック樹脂類の1,2-ベンゾキノンジアド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸エステル又は1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル化合物である。

【0011】

[化1]

キシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピルがあげられる。

【0015】このなかでも特に、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルが好ましい。本発明のフォトレジスト組成物は、溶媒として3-オキシプロピオン酸低級アルキルエステル及び/又は3-低級アルコキシプロピオン酸低級アルキルエステルを用いることにより、例えば近年提案されている乳酸エチルに比べ塗布均一性が良好である。

【0016】尚、本発明では、発明の効果を損なわない範囲内にて酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、キシレン等を混合した溶媒を用いることもできる。この場合の好ましい混合割合は通常本発明の溶媒が全溶媒中50重量%以上、好ましくは70重量%以上用いるのが良い。

【0017】本発明のフォトレジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の濃度は通常、1~30重量%であり、感放射線化合物の濃度は0.1~15重量%である。そして、アルカリ可溶性樹脂に対する感放射線化合物の割合は、通常、0.1~0.5重量倍である。更に、本発明では、例えば、塗布性を向上させるため界面

活性剤、基板よりの乱反射光の影響を少なくするために吸光性材料、又、感度向上のための増感剤等の添加剤を添加することもある。

【0018】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例によりなら制限を受けない。

実施例1～3、比較例1～2

ベース樹脂としてm-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール及びホルムアルデヒドより製造された、表1に記載の重量平均分子量を有するノボラック樹脂と下記感光放射線化合物A～E及び3-メトキシプロピオン酸メチルを表1に示す割合にて混合溶解させ、更に、塗布性を向上させるためフッ素系界面活性剤（商品名“フロラード”FC-430 住友スリーエム（株）社製）を100ppm添加し、0.2μmのテフロン製フィルターにて精密濾過し、フォトレジスト組成物を調製した。

【0019】感光剤A：ピロガロールとアセトンとを重縮合させて得られた樹脂（重量平均分子量1300）の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化物（エステル化率50%）

感光剤B：m-クレゾールとホルムアルデヒドとを重縮合させて得られた樹脂（重量平均分子量1000）の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化物（エステル化率65%）

感光剤C：m-クレゾールとアセトアルデヒドとを重縮合させて得られた樹脂（重量平均分子量1000）の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステ*

*ル化物（エステル化率40%）

感光剤D：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸の全エステル化物

感光剤E：2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸の全エステル化物

【0020】これらのフォトレジスト組成物を40℃に4週間加熱保持し、保存安定性を調べた。保存安定性の判定はフォトレジスト組成物を5インチのシリコンウエハーに塗布し、レーザー表面検査装置（LS-5000、日立電子エンジニアリング社製）にてフォトレジスト膜中の0.3μm以上のパーティクル数を測定して判定した。又、以下の方法によりこれらのフォトレジストの限界解像度の測定を行った。

【0021】フォトレジスト組成物を5インチのシリコンウエハーに塗布し、ホットプレート上にて80℃で90秒間ベーキングし、膜厚1.22μmのレジスト膜を形成した。これを、i線ステッパー（NSR1755i7A ニコン社製）にて露光した後、ホットプレート上にて110℃で90秒間ベーキングし、次いで2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシ水溶液で1分間現像した。限界解像度は0.6μmのテストパターンがウエハー上にて0.6μmに解像される露光量にて微細パターンがどこまで解像しているかを電子顕微鏡にて観察し判定した。結果を表2にまとめて示した。

【0022】

【表1】

	ベース樹脂 重量平均 分子量	感光放射線 化合物	調合割合（g）		
			感光放射線 化合物	ノボラック 樹脂	溶媒
実施例1	8900	A	4.86	19.0	76.1
実施例2	6500	B	4.98	19.0	76.0
実施例3	"	C	8.66	17.0	74.3
比較例1	"	D	4.28	20.0	75.7
比較例2	"	E	4.28	20.0	75.7

【0023】

【表2】

	保 存 安 定 性 (パーティクル数)		限 界 解 像 度 (μm)
	加熱保持前	加熱保持後	
実施例 1	4	3	0.38
実施例 2	2	2	0.40
実施例 3	3	2	0.36
比較例 1	2	> 9999	0.40
比較例 2	1970	> 9999	—

【0024】実施例4

実施例3において、溶媒を3-エトキシプロピオン酸エチルに代えた以外実施例3と同様の実験を行った結果、パーティクル数は加熱保持前が2、加熱保持後は3であった。

実施例5及び比較例3

溶媒として、3-メトキシプロピオン酸メチル（実施例5）、又は乳酸エチル（比較例3）を用い、フォトレジスト組成物を8インチのシリコンウエハー上に4000rpmの回転数にてスピコートした場合、約1.20 μm の塗布膜厚になるように溶媒量を調節し、実施例1に準じてフォトレジスト組成物を調製した。

【0025】フォトレジスト組成物中の感光剤、ノボラック樹脂及び溶媒の含有量は、実施例5は感光剤19.1g、ノボラック樹脂74.7g及び溶媒276.2gであり、比較例3は、感光剤17.9g、ノボラック樹脂69.9g及び溶媒282.2gであった。このフォトレジスト組成物の粘度及び8インチウエハーに1.2

0 μm の塗布膜厚になるように塗布した時の塗布均一性を測定した。実施例5の粘度は12cP、塗布均一性は34Åであり、比較例3の粘度は33cP、塗布均一性は124Åであった。尚、塗布均一性は、レジスト膜面内の9点につき膜厚を測定した結果を3 σ の値として表わしたもので、3 σ は統計学的な確率を意味し、測定値が正規分布をするとして $\pm 3\sigma$ 値に99.7%が分布することを意味する。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、感放射線化合物として低分子量ノボラック樹脂のキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を用いるフォトレジストに於いて、溶媒として公知の溶媒の中でも特に3-オキシプロピオン酸低級アルキルエステル及び／又は3-低級アルコキシプロピオン酸低級アルキルエステルを用いることにより、保存安定性及び塗布均一性が良好で高解像性のフォトレジストが得られ、実用上極めて有用である。